

substituent; and R14
to R28 are each hydrogen, an alkyl group or the like).

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-249469

(P2002-249469A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	3 K 0 0 7
217/92		217/92	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-45144(P2001-45144)

(22)出願日 平成13年2月21日(2001.2.21)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 押山 智寛

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

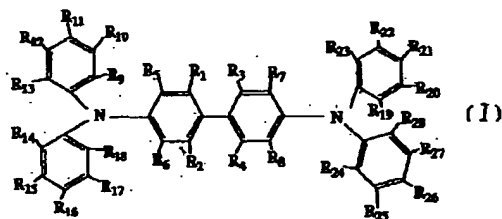
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子。

(57)【要約】 (修正有)

【課題】新規な好ましい発光領域を有する有機化合物、およびこれを用いた発光波長の短い青紫～近紫外に発光する長寿命で高輝度な有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を提供する。

【解決手段】一般式Iの化合物。(R₁～R₈は夫々水素又は置換基を表し、R₁～R₄の17以上は置換基を表す。R₉～R₁₃は夫々水素又は置換基を表す。R₁₄～R₂₈は水素、アルキル基などを表す。



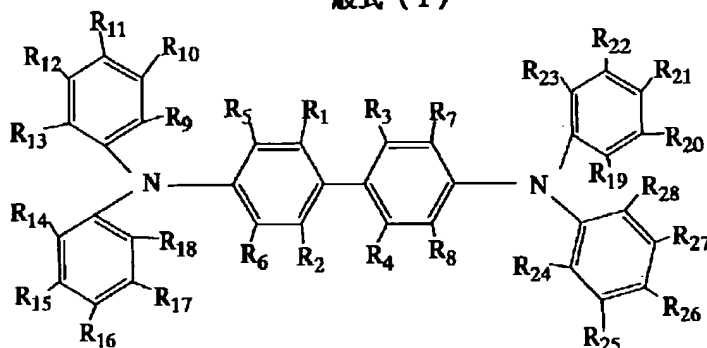
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(I)で表される有機化合物。

ただし、一般式(I)においてR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈はそれぞれ水素原子、または、置換基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄の少なくとも一つは置換基を表す。但しR₁、R₂、R₃、R₄の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。R₉、R₁₀、R₁₁、

* R₁₂、R₁₃はそれぞれ水素原子、または、置換基を表す。R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基、アミド基、または、アルコキシカルボニル基を表す。

* 【化1】
一般式(I)



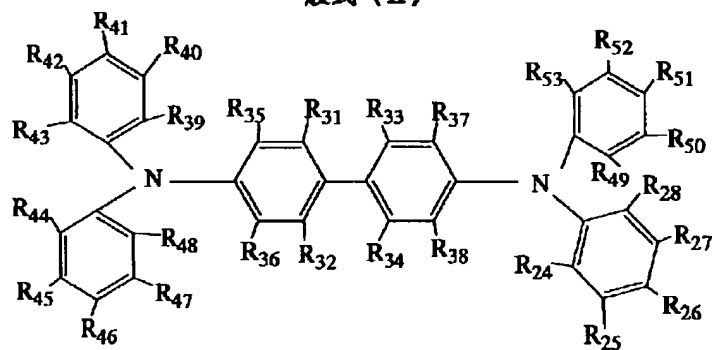
【請求項2】下記一般式(II)で表される有機化合物。ただし、一般式(II)においてR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈はそれぞれ水素原子、または、置換基を表し、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄の少なくとも一つは置換基を表す。但しR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。

20※ R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉、R₅₀、R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基、アミド基、または、アルコキシカルボニル基を表す。

【化2】

R₃₉、R₄₀、R₄₁、R₄₂、R₄₃はそれぞれ水素原子、ア※

一般式(II)



【請求項3】上記一般式(I)、または、(II)で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項4】上記一般式(I)、または、(II)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】上記一般式(I)、または、(II)で表される化合物を発光層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】上記一般式(I)、または、(II)で表される化合物を正孔輸送層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

★【請求項7】CIE色度座標のPurplish Blue (紫青)、Bluish Purple (青紫)、または、Purple (紫)の領域で発光することを特徴とする、上記請求項4、5、または、6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して400～500nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層と、前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して501～600nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層と、前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して60

1～700nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層の少なくともいずれか一つ、を有することを特徴とする上記請求項4、5、6、または、7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な有機化合物に関し、更に有機エレクトロルミネッセンス（以下有機ELとも略記する）素子および有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関し、具体的には、発光型のマルチカラーまたはフルカラーディスプレイ、表示パネルなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角適正に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、さらなる低消費電力で効率よく高輝度、長寿命に発光する有機EL素子の開発が望まれている。これまでに、様々な有機EL素子が報告されているが、現在のところモノカラー、もしくは、エリアカラーでしか実用化がなされていない。従来の有機EL素子のフルカラー化方式の一つに、青（B）、緑（G）、赤（R）の各画素を直接パターンニングする方式が考えられるが、これは発光素子を三色に塗り分ける必要があるため、製造時の歩留まりが悪く、また、色純度の高い赤色発光材料が見出されていないことも実用化の障害になっている。また、特開平7-220871号等に記載の白色発光とカラーフィルターを組み合わせた方式では、光の利用効率が低いことや、白色の発光素子が寿命や発光効率が低いという欠点を有している。さらに、特開平3-152897号等に記載の青色発光材料を用いて、その青色を吸収してBGRに発光する色変換層を塗設する方式では、発光素子を三色に塗り分ける必要がなく、製造時の歩留まりは改善され

る。さらに、原理的には光の利用効率も高い。しかし、青色にEL発光する材料を使用し、色変換により赤色を出そうとすると、その色純度が悪いという欠点を有していた。これは、色変換する化合物としてストークスシフトの小さい有機化合物を複数使用しているため、青色から赤色に色変換するさいに、複数回の色変換を行う必要がある。本発明の有機EL素子のフルカラー化方式は、青紫～近紫外光の発光材料を用いて、その青紫～近紫外光の光を吸収してBGRに発光する色変換層を塗設する方式を想定している。本発明のように青紫色～近紫外光の発光であれば、 Eu^{3+} 錯体や Eu^{3+} を含有する無機蛍光体のようなストークスシフトの大きい無機化合物を使用できる可能性があるため、一回の変換で赤色が出せ、赤色の色純度や発光効率を高くすることができる。この方式を採用する場合、青紫～近紫外に発光する材料が必要であるが、従来青紫～近紫外に高輝度、長寿命に発光する材料は見出されていない。特開平3-152897号では、p-クオターフェニルを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が、420nmに発光することが報告されているが、発光輝度が低く十分なものではなかった。また、特開平11-26159号等に記載されているポリシラン系化合物を使用すると比較的容易に紫外から近紫外の発光を得ることができるが、ポリシラン系化合物は一般に不安定であり、室温でこの発光を維持するのは難しく、室温下で発光するものも最近発見されているがその発光効率は低く、また、有機EL素子として用いた場合には、発光寿命が極めて短いという欠点を有していた。また、単に青紫～近紫外に蛍光発光を有する材料を有機EL素子として使用し、従来知られている正孔注入層、または、正孔輸送層を積層するだけでは、所望の青紫～近紫外の発光を得ることができないことが分かった。正孔注入層に、4, 4', 4''-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（m-MTDA TA）等、正孔輸送層に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジアミン（TPD）、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（ α -NPD）等、の従来知られている材料を用いて正孔注入層、または、正孔輸送層とし有機EL素子に使用すると、発光層にそれよりも短波な青紫～近紫外に発光する材料を用いても、正孔注入層や正孔輸送層の化合物からの発光が得られてしまい、青色の発光しか得られないことがわかった。TPDは従来正孔輸送層の材料として知られているが、蛍光発光を有するため発光材料としての用途も考えられる。しかし、その発光色は青色であり我々の目的には発光波長が長波すぎ適合しないものであった。さらに、TPD類似の化合物の記載のある特開平8-48656号、特開平10-88119号では、テトラアリールベンジジンのそれぞれ4個、2個のアリール基をビフェニル基に置き換えたベンジジン誘導体が有機E

L素子としての耐久性に優れ、好ましいものと開示されている。しかし、これらを発光材料として使用した場合、発光色はTPDよりもさらに長波化し、青から青緑の発光色となるため、我々の目的には発光波長が長波すぎるために適合しないものであった。

【発明が解決しようとする課題】上述したように、新規な好ましい発光領域を有する有機化合物を作ること、更に有機エレクトロルミネッセンス素子としては、発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が求められている。

【0004】本発明は上記状況に鑑みてなされたものである。

【0005】本発明の目的は、青紫～近紫外に高輝度かつ長寿命に発光する新規な有機化合物、高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、製造が容易な有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも1つを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下に示す特許請求の範囲の各請求項に記載の発明より達成される。一般式(I)で表される化合物。ただし、一般式(I)においてR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈はそれぞれ水素原子、または、置換基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄の少なくとも一つは置換基を表す。但しR₁、R₂、R₃、R₄の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃はそれぞれ水素原子、または、置換基を表す。R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基、アミド基、または、アルコキシカルボニル基を表す有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる新規な化合物である。有機エレクトロルミネッセンス素子としては、発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。一般式(II)で表される化合物。ただし、一般式(II)においてR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈はそれぞれ水素原子、または、置換基を表し、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄の少なくとも一つは置換基を表す。但しR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。R₃₉、R₄₀、R₄₁、R₄₂、R₄₃はそれぞれ水素原子、アリール基、または、置換アリール基を表す。

R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉、R₅₀、R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸

基、アミド基、または、アルコキシカルボニル基を表す有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる新規な化合物である。有機エレクトロルミネッセンス素子としては、発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。一般式

(I)、または、(II)で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。一般式(I)、または、(II)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。一般式(I)、または、(II)で表される化合物を発光層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。一般式(I)、または、(II)で表される化合物を正孔輸送層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。CIE色度座標のPurplish Blue(紫青)、Bluish Purple(青紫)、または、Purple(紫)の領域で発光することを特徴とする、上記請求項4、5、または、6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して400～500nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層と、前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して501～600nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層と、前記化合物のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して601～700nmの範囲内に極大発光波長を有する無機化合物を少なくとも1種含有する変換層の少なくともいずれか一つ、を有することを特徴とする上記請求項4、5、6、または、7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子により発光波長の短波な青紫～近紫外に発光する長寿命で、高輝度な有機EL素子が提供できる。

【0007】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0008】図1を用いて、有機EL素子の構造を説明する。有機EL素子は、発光層1と、陽極2と陰極3より構成される電極とで構成される。発光層1は陽極2および陰極3に挟持された構造をとっている。電極に電流を流すことにより、発光層1に含有される有機化合物が発光する。これは、陰極3と陽極2から正負のキャリアが注入され、有機層内で、キャリアが移動し再結合することにより、化合物の一重項励起状態が形成され、この一重項励起状態から基底状態に失活する過程で、化合物が発光するものと考えられている。有機EL素子は、さ

らに、色変換層4を設け、この色変換層4により、発光層に含有される化合物の光を波長の異なる光に変換することができる。図1に示すように、波長領域の異なる色変換層を3層設けることによってフルカラーを可能にすることができる。本発明の有機EL素子のフルカラー化方式は、例えば青紫～近紫外光の発光材料を用いて、その青紫～近紫外光の光を吸収してBGRに発光する色変換層を塗設する方式を想定している。本発明のように青紫色～近紫外光の発光であれば、 Eu^{3+} 錯体や Eu^{3+} を含有する無機蛍光体のようなストークスシフトの大きい無機化合物を使用できる可能性があるため、一回の変換で赤色が出せ、赤色の色純度や発光効率を高くすることができる。我々は、青紫～近紫外光に蛍光発光を有する材料としてTPDに注目し、そのテトラフェニルベンジジンのビフェニル部位をねじることによる短波化について鋭意検討を行った。その結果、本発明の化合物を使用することにより、青紫～近紫外に高輝度かつ長寿命に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を作成することができた。本発明のように青紫色～近紫外光に蛍光発光を有する材料を正孔輸送材料として有機EL素子に使用すると、発光層の材料の蛍光発光が青紫色～近紫外光であれば、そのまま青紫色～近紫外光の発光を得ることができる。本明細書でいう発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層のことを指す。通常、発光層は一对の電極の間に発光層を挟持される構造をとる。本発明の有機EL素子は、必要に応じて発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。

【0009】具体的には、例えば

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極

(iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極

(iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

(v) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

などの構造がある。

【0010】さらに、電子注入層と陰極との間に、陰極バッファ層（例えば、フッ化リチウム、等）を挿入しても良い。また、陽極と正孔注入層との間に、陽極バッファ層（例えば、銅フタロシアニン、等）を挿入しても良い。

【0011】上記発光層は、発光層自体に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等を設けてもよい。即ち、発光層に(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で

移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能、のうちの少なくとも1つ以上の機能を有してもよく、この場合は、発光層とは別に正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層の少なくとも1つ以上は設ける必要がなくなることになる。また、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層等に発光する化合物を含有させることで、発光層としての機能を付与させてもよい。尚、発光層は、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

【0012】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0013】また、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。

【0014】本明細書の請求項1記載の有機化合物について説明する。

【0015】一般式(I)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ水素原子、または、置換基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の少なくとも一つは置換基を表す。但し R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ水素原子、または、置換基を表す。 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アルケニル基、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アルコキシカルボニル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、各々独立して、水素原子、または、置換基を表すが、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 で表される置換基としては、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロピル基、

10

20

30

40

50

パーフルオロ α -ブチル基、パーフルオロ γ -ブチル基、 γ -ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)等が挙げられる。これらの基はさらに置換されていてもよく、前記置換基としては、ハロゲン原子、水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。

【0016】R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は、各々独立して、水素原子又は置換基を表すが、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃で表される置換基としては、前記R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈で表される置換基と同義のものが挙げられる。R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロ α -ブチル基、パーフルオロ γ -ブチル基、 γ -ブチル基、等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 γ -ブトキシ基、等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えばビニル基、プロペニル基等)、カルボキシ基、水酸基、アミド基、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、等)を表す。一般式(I)において、R₁、R₂、R₃、R₄としては、アルコキシ基、アルキル基が好ましく、中でも、R₁、R₂、R₃、R₄のいずれか二つ、または、四つがメチル基であることがもっとも好ましい。本明細書の請求項2記載の有機化合物について説明する。一般式(II)においてR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈は、一般式(I)におけるR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈と同等である。但しR₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄の一つのみが置換基で、且つその置換基がアルキル基の場合、該アルキル基の炭素原子数は2以上とする。R₃₉、R₄₀、R₄₁、R₄₂、R₄₃はそれぞれ水素原子、アリール基、または、置換アリール基を表す。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等、が挙

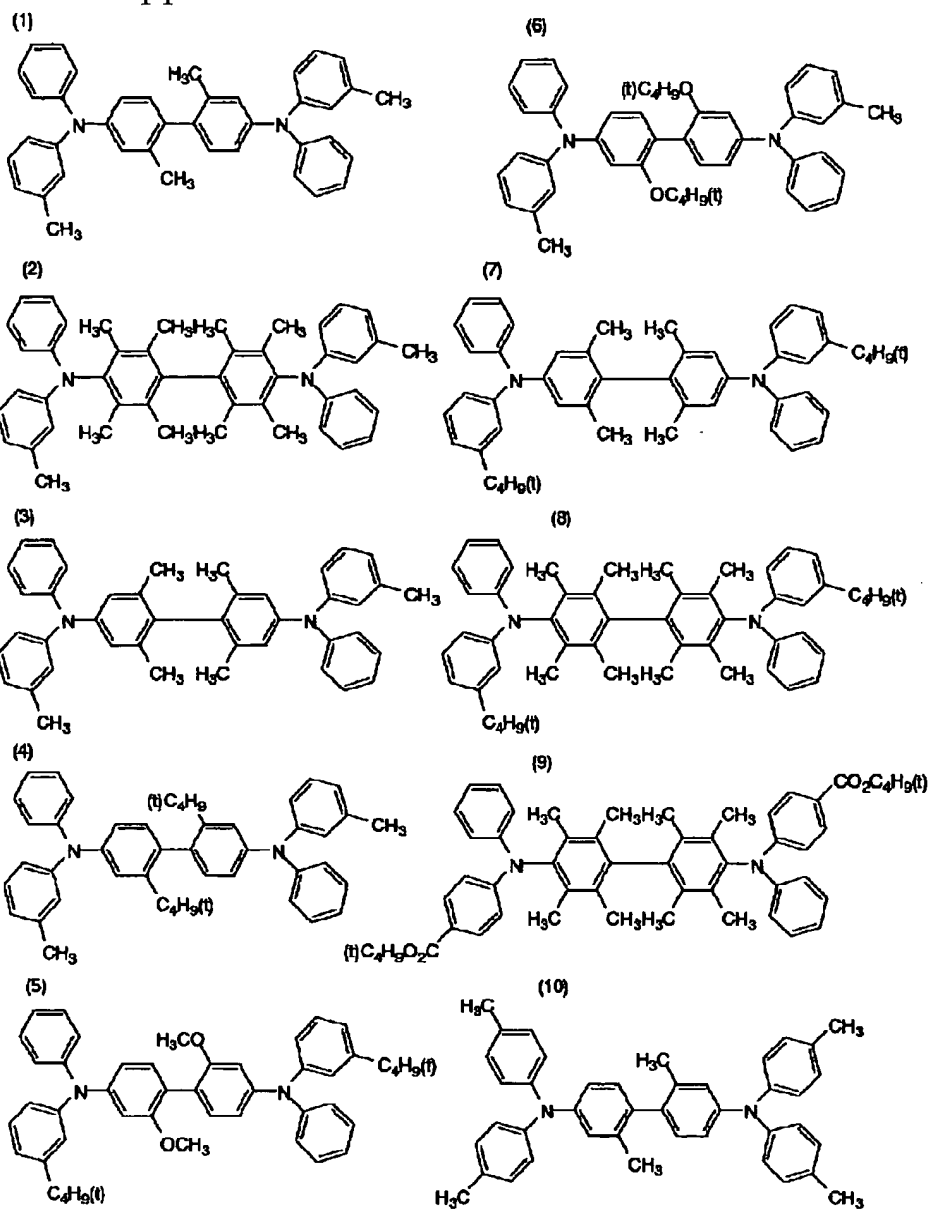
げられ、フェニル基が好ましい。置換アリール基の置換基としては、一般式(I)のR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈の具体例で挙げられている置換基が挙げられる。R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉、R₅₀、R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈は、一般式(I)におけるR₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈と同等である。一般式(II)において、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄としては、アルコキシ基、アルキル基が好ましく、中でも、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄のいずれか二つ、または、四つがアルキル基が好ましく、メチル基であることがもっとも好ましい。本明細書の有機化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定され、測定結果がCIE色度座標の紫青の領域である「Purple Blue」、青紫の領域である「Bluish Purple」、または、紫の領域である「Purple」に入ることと言う。一般式(I)、(II)で表される化合物は、ガラス転位温度(T_g)が高いことから、有機エレクトロルミネッセンス素子の材料としての熱安定性も十分にある。T_gは100度以上であることが好ましい。一般式(I)、(II)で表される化合物は、高輝度で発光する化合物であることから、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含有させる発光する化合物として有用であることはもちろんのこと、他にも上記性質を利用して、蛍光発光を利用した医薬品用の標識化合物等の材料としても用いることができる。

【0017】一般式(I)、(II)で表される化合物の分子量は2000以下が好ましく更に500~2000の範囲内であることが好ましい。この範囲内の分子量であると発光層を真空蒸着法により容易に作製することができ、有機EL素子の製造が容易になる。さらに、有機EL素子中における有機化合物の熱安定性もよくなる効果を奏する。一般式(I)、(II)で表される化合物は、有機EL素子の発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層のいずれの層にも用いることができる。好ましくは、発光層、または、正孔注入層、正孔輸送層である。以下に、本発明の一般式(I)、(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

化合物の具体例

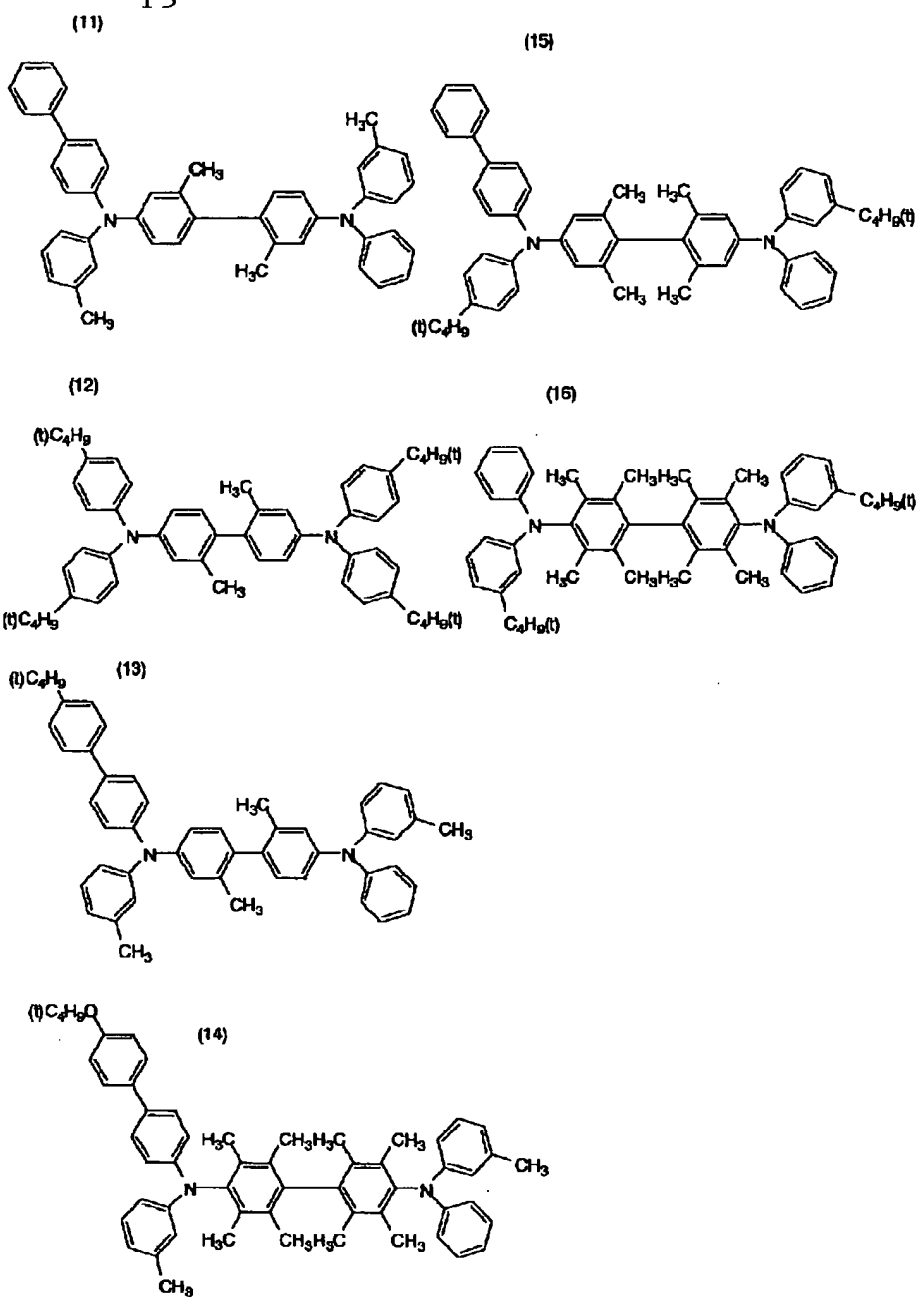
【化3】

11



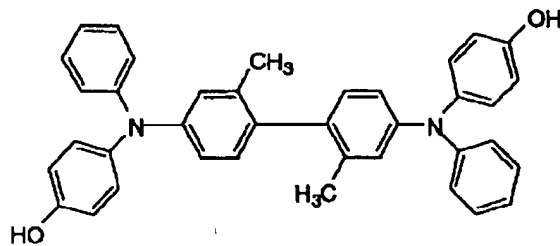
【化4】

13

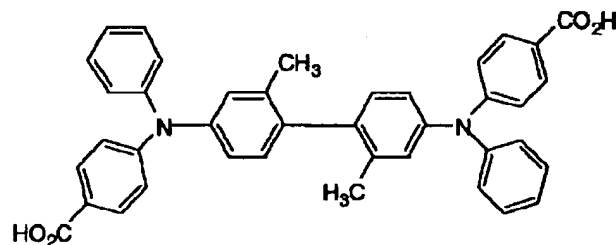


【化5】

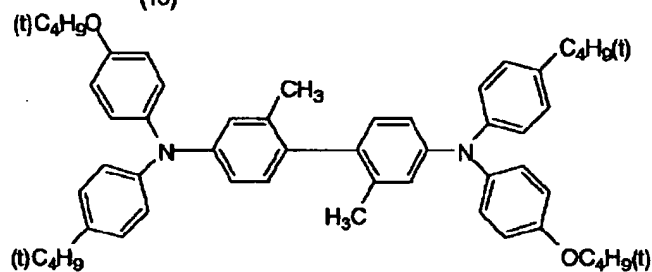
(17)



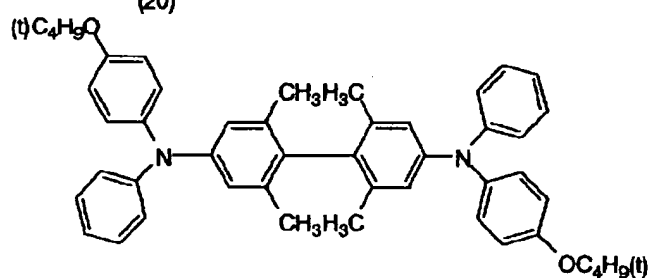
(18)



(19)



(20)



次に正孔注入層および電子注入層について説明する。

【0018】上記正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料（以下、正孔注入材料という）については、前記の好ましい性質を有す*50

*るものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0019】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミ

ン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ホルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0020】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などが挙げられる。

【0021】また、*p*-型-Si、*p*-型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構

造であってもよい。

【0022】上記電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフトレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に*n*-型-Si、*n*-型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0023】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0024】次に、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましく

は10nm～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0025】さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。

【0026】バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123頁～第166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0027】陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0028】陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0029】上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1～100nmの範囲が好ましい。

【0030】さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

【0031】バッファ層は、陰極バッファ層または陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート

（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0032】次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0033】この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0034】上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選ばれる。

【0035】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれかー

方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0036】次に有機EL素子の作製方法について説明する。

【0037】薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などに

より異なるが、一般にボート加熱温度50〜450℃、真空度 10^{-6} 〜 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01〜50nm/秒、基板温度−50〜300℃、膜厚5nm〜5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0038】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50〜200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+

、陰極を−の極性として電圧5〜40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が−の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。次に色変換層について説明する。

【0039】本明細書でいう色変換層とは、広義の意味では有機EL素子の発光層から発せられる光を、異なる波長の光に変換する層のことを言う。具体的には、発光層から発せられる光を吸収して異なる波長の光を発する物質を含有する層のことを言う。

【0040】本明細書の請求項8に記載の有機EL素子は、色変換層として、発光層中の化合物の発光波長で励起して400〜500nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層、発光層中の化合物の発光波長で励起して501〜600nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層、発光層中の化合物の発光波長で励起して601〜700nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機化合物を含有する色変換層の少なくともい

れか一つ、有しているのが好ましい。

【0041】色変換層に含有させる色変換材料を全て無機化合物にすることにより、フルカラー化された有機EL素子において、長寿命で消費電力の小さい有機EL素子を提供することができる。

【0042】また、効率よくフルカラー化が達成される

のであれば、色変換層を4層以上有していても構わない。

【0043】本発明の有機EL素子の色変換層に含有する無機化合物は、無機系蛍光体または希土類錯体系蛍光体が好ましい。

【0044】無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(P_4O_{13})_2Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物に、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 等の希土類金属のイオンや Ag 、 Al 、 Mn 、 In 、 Cu 、 Sb 等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0045】晶母体を更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_{16}O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8-2(X)Cl_2$ 〔ここで、Xはアルカリ土類金属を表す。なお、Xで表されるアルカリ土類金属は単一成分でも2種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよい。〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、リン酸、ハロリン酸等が代表的な結晶母体として挙げられる。

【0046】その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物および硫化物、イットリウムやガドリウム、ランタン等の希土類金属の酸化物およびその酸化物の酸素の一部を硫黄原子に換えた（硫化物）もの、および希土類金属の硫化物およびそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したもの等が挙げられる。

【0047】結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。

【0048】 Mg_4GeO_5 、 $5F$ 、 Mg_4GeO_6 、 ZnS 、 Y_2O_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)B_2O_3$ 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 GaS 、 SnO_2 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)P_4O_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 Y_2SO_4 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2O_3 、 YVO_4 、 $Y(P, V)O_4$ 等である。

【0049】以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はなく、紫外領域の光または紫色領域の光を吸収して可視光を発するものであればよい。

【0050】本発明において、無機系蛍光体の賦活剤、共賦活剤として好ましいものは、 La 、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Yb 、 Pr 等に代表されるランタノイド元素のイオン、 Ag 、 Mn 、 Cu 、 In 、 Al 等の金属のイオ

23

ンであり、そのドーパ量は母体に対して0.001~100モル%が好ましく、0.01~50モル%がさらに好ましい。

【0051】賦活剤、共賦活剤は結晶母体を構成するイオンの一部を上記ランタノイドのようなイオンに置き換えることでその結晶の中にドーパされる。

【0052】蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば以下のような組成式になるが、賦活剤の量の大小は本質的な蛍光特性に影響を及ぼさないことが多いので、以下特にことわりのない限り下記xやyの数値は記載しないこととする。例えば $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ は、本発明においては $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ と表記する。

【0053】以下に代表的な無機系蛍光体（結晶母体と賦活剤によって構成される無機蛍光体）の組成式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$(\text{Ba}_x\text{Mg}_{1-x})_{3-x-y}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+x}, \text{Mn}^{2+y}, \text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+x}, (\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+x}, \text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+x}, \text{Sr}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+x}, \text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+x}, (\text{BaSr})_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+x}, \text{Y}_{2-x-y}\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+x}, \text{Tb}^{3+y}, \text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+x}, \text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+x}, (\text{Ba}_y\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{1-y-z})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+x}, \text{Sr}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+x}$ [x, yおよびzはそれぞれ1以下の任意の数を表す。]

以下に本発明に好ましく使用される無機蛍光体を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

〔青色発光 無機系蛍光体〕

- (BL-1) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{4+}$
- (BL-2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-3) $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-4) $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$
- (BL-5) $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$
- (BL-6) $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-7) $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-8) $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-9) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-10) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-11) $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-12) $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-13) $(\text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-14) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$
- (BL-15) $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

〔緑色発光 無機系蛍光体〕

24

- (GL-1) $(\text{BaMg})\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
 - (GL-2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-3) $(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-4) $(\text{BaMg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-5) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
 - (GL-6) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-7) $(\text{BaCaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-8) $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-9) $\text{Zr}_2\text{SiO}_4, \text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
 - (GL-10) $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-11) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-12) $(\text{BaSr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$
 - (GL-13) $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$
- 〔赤色発光 無機系蛍光体〕
- (RL-1) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-2) $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-3) $\text{Ca}_2\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_6:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-4) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-5) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-6) $\text{CaS}:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-7) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-8) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-9) $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$
 - (RL-10) $\text{Mg}_4\text{GeO}_5.5\text{F}:\text{Mn}^{4+}$
 - (RL-11) $\text{Mg}_4\text{GeO}_6:\text{Mn}^{4+}$

上記無機蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

【0054】本発明で用いられるシランカップリング剤としては、日本ユニカー株式会社発行（1997年8月2日）の「NUCシリコーン シランカップリング剤」カタログに記載されているものがそのまま使え、その具体例としては、例えば、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルオキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシ-n-プロピル-n-プロピルオキシシラン、ジ(γ -アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルオキシシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げら

れる。

【0055】本発明で用いられる微粒子としては、無機微粒子であることが好ましく、例えば、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の微粒子が挙げられる。

【0056】希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等を有するものが挙げられ、錯体を形成する有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系のどちらでも良く、好ましく一般式

(B)又は一般式(R2)で表される化合物が好ましい。

【0057】

一般式(B) $Xa-(L_x)-(L_y)_n-(L_z)-Ya$
 [式中、 L_x 、 L_y 、 L_z はそれぞれ独立に2個以上の結合手を持つ原子を表わし、 n は0または1を表わし、 Xa は L_x の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わし、 Ya は L_y の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わす。さらに Xa の任意の部分と L_y とは互いに縮合して環を形成してもよく、 Ya の任意の部分と L_z とは互いに縮合して環を形成してもよく、 L_x と L_z とは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環が少なくとも一つ

存在する。ただし、 $Xa-(L_x)-(L_y)_n-(L_z)-Ya$ が β -ジケトン誘導体や β -ケトエステル誘導体、 β -ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は $-N(R_{201})-$ に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子または $-N(R_{201})-$ に置き換えたクラウンエーテルを表わす場合には芳香族炭化水素環または芳香族複素環は無くてもよい。]

10 一般式(B)において、 Xa および Ya で表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

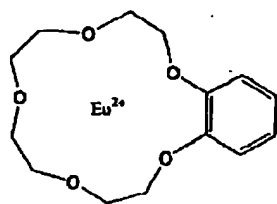
【0058】一般式(B)において、 L_x 、 L_y 、 L_z で表される2個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、このましいものは炭素原子である。

20 【0059】以下に一般式(B)で表される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

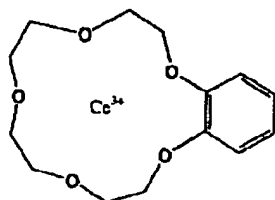
【化6】

27

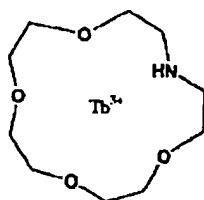
RE-1



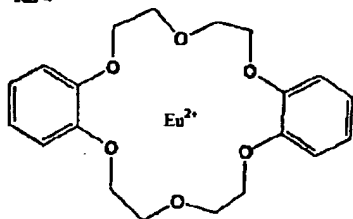
RE-2



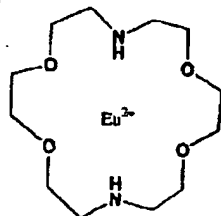
RE-3



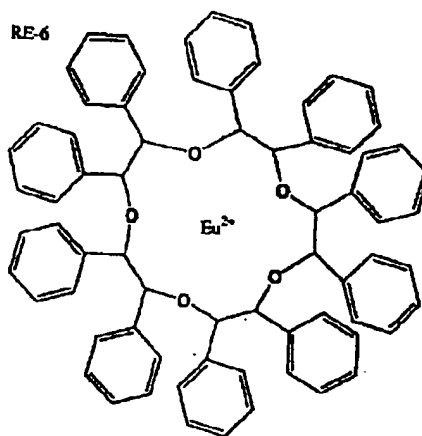
RE-4



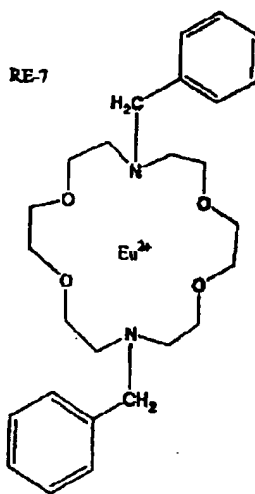
RE-5



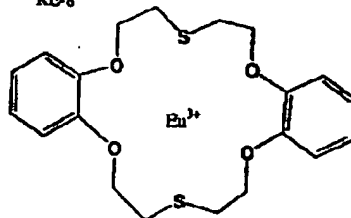
RE-6



RE-7

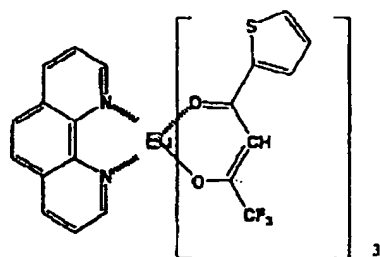


RE-8

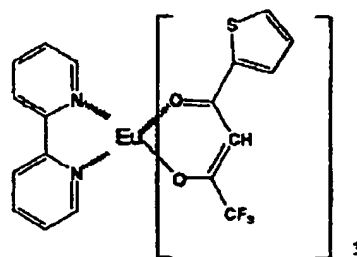


29

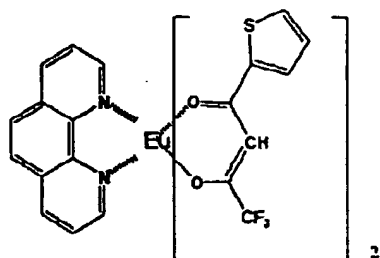
RE-9



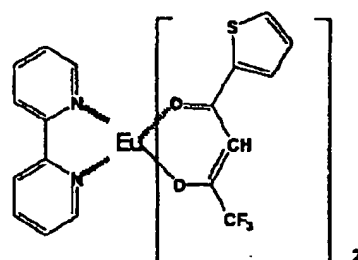
RE-13



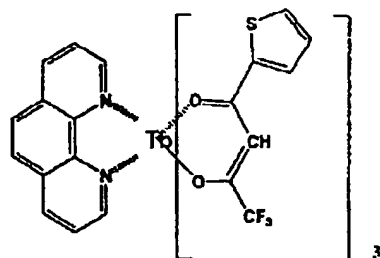
RE-10



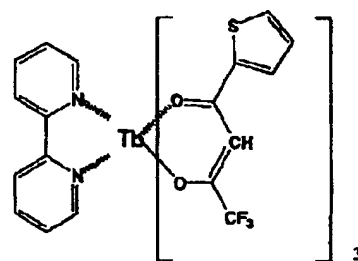
RE-14



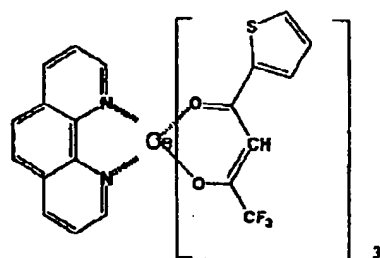
RE-11



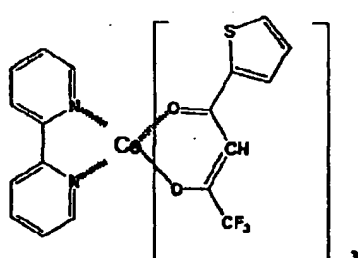
RE-15



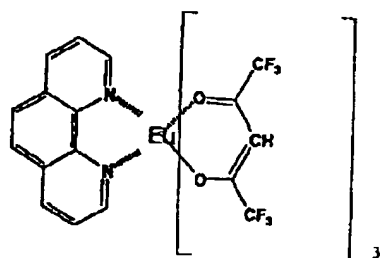
RE-12



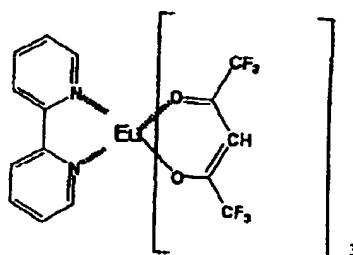
RE-16



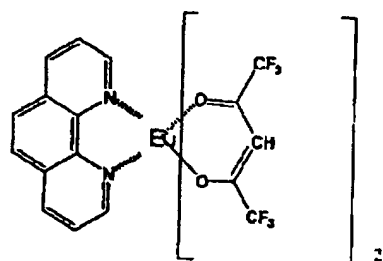
【化8】

31
RE-17

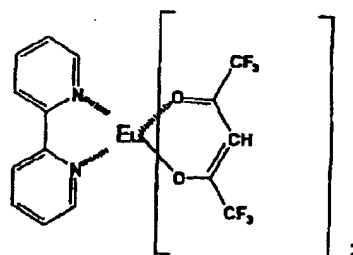
RE-21



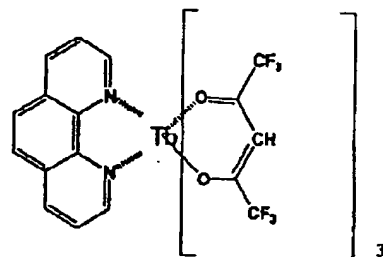
RE-18



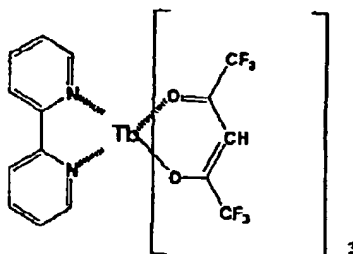
RE-22



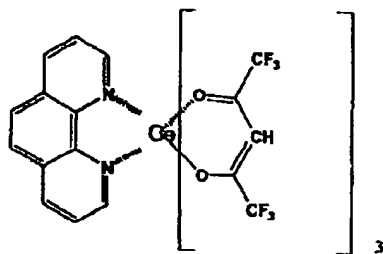
RE-19



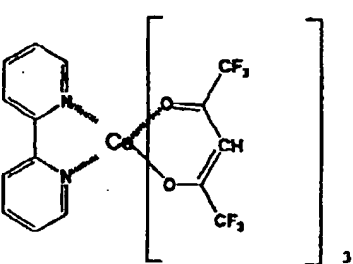
RE-23



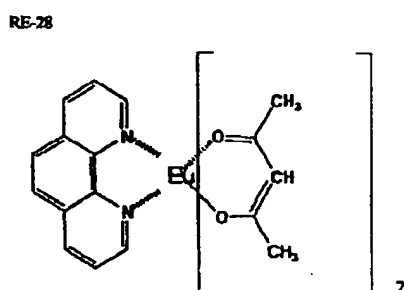
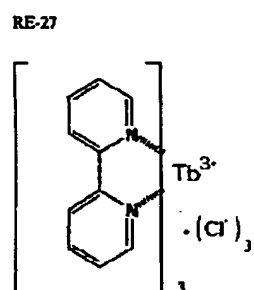
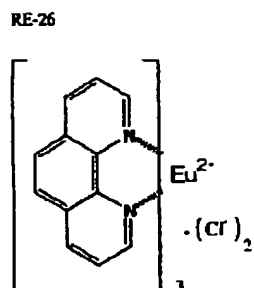
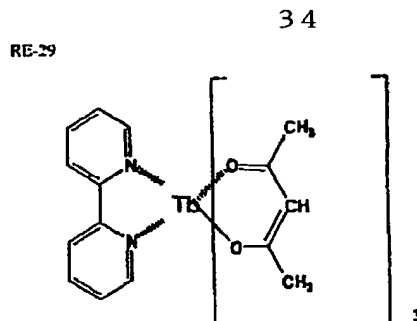
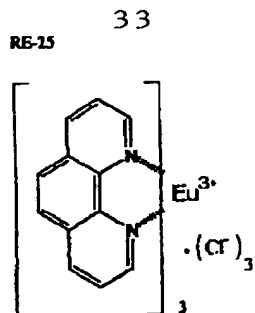
RE-20



RE-24



【化9】



【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0060】実施例1 化合物の合成

実施例1-1 化合物(1)の合成

m-トリジン塩酸塩15.0gを47% HBr 100ccと水150ccに溶かし、0度に氷冷した。この溶液に、8.0gの亜硝酸ナトリウムを20ccの水に溶かした水溶液を、液温を0度～3度に保ちながら滴下した。滴下終了後、1時間攪拌した(ジアゾニウム塩の作成)。一方、臭化第一銅17.0gを47% HBr 70ccに溶かした溶液も0度に氷冷した。こ*50

*の溶液に、上記で作成したジアゾニウム塩の溶液を、液温を0度～5度に保ちながら滴下した。その後、30分攪拌した後、80度まで液温を上げ3時間攪拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチルをそれぞれ100cc添加し、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルとヘキサンの比が1:5のカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(1-1)を12.3g得た。(収率68%)。

【0061】次に、脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.23gとトリ-tert-ブチルホスフィン1ccを脱水キ

35

シレン50ccに溶解した。その後、化合物(1-1)を3.0g、3-メチルジフェニルアミン4.0g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.2gを添加し、120度で4時間加温撹拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えてけいそう土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、トルエンとヘキサンの比が1:7のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的の化合物(1)を2.5g得た。(収率52%)。融点は、233~235℃であった。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物(1)であることを確認した。NMRによれば、芳香環のプロトンのピークが化学シフト6.8~7.2、メチル基のプロトンのピークが化学シフト1.99と2.62に出ています。プロトン比が1:2(12H:24H)となっています。測定溶媒はCDCl₃であった。

実施例1-2 化合物(10)の合成

脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.23gとトリ-tert-ブチルホスフィン1ccを脱水キシレン50ccに溶解した。その後、化合物(1-1)を3.0g、p,p'-ジトルイルアミン4.3g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.2gを添加し、120度で4時間加温撹拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えてけいそう土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、トルエンとヘキサンの比が1:7のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的の化合物(10)を3.6g得た。(収率72%)。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物(10)であることを確認した。

化合物(3)の合成

3,5-ジメチルニトロベンゼン20g、亜鉛粉末50gを、100mlのエタノール中で加熱し、還流したところで加熱を止めてから30%NaOH水溶液100mlを滴下した。沸騰がおさまったら加熱を再開し、そのまま5時間還流を行った。不溶物を濾過したあと、不溶物にはもう1度エタノール50mlを加えて還流し、濾過した濾液をまとめてエタノールを留去した。残査に酢酸エチル100ml、30%酢酸0.5M重亜硫酸ナトリウム水溶液50mlを加えて分液し、水50mlで3回洗浄後、酢酸エチルを留去して14.0gの橙色の粗製物を得た。さらにヘキサン中で再結晶を行うことにより、11.0gの化合物(3-1)を得た。

化合物(3-1)11.0gを、脱気した10%塩酸500mlに溶解し、6時間還流した。放冷後、浮遊物を濾過し、20%水酸化ナトリウム溶液を白濁するまで加え、中和した。酢酸エチル200mlを加えて抽出し、硫酸マグネシウムで有機相を脱水後、酢酸エチルを留去し、10.0gの赤紫色の粗製物を得た。ヘキサン:トルエン=2:1溶液で再結晶を行い、暗赤色の粉末7.1gを得た(収率65%)。NMR、マススペクトルお

36

よびアミン発色試薬により化合物(3-2)であることを確認した。

化合物(3-2)3.4gを、30mlの10%塩酸に溶解し、氷浴中で亜硝酸ナトリウム2.14gを水21mlに溶解した溶液を撹拌しながら滴下した。滴下後1時間撹拌した後、10%臭化銅(I)48%臭化水素溶液214ml中に注いだ。さらに50℃に加熱して4時間撹拌した。放冷後、酢酸エチル150mlで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、酢酸エチルとヘキサンの比が1:5のカラムクロマトグラフィーで精製して化合物(3-3)を2.4g得た。(収率53%)。脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.23gとトリ-tert-ブチルホスフィン1.0ccを脱水キシレン20ccに溶解した。その後、化合物(3-3)を2g、3-メチルジフェニルアミンを2.4g、ナトリウム-tert-ブトキシド1.2gを添加し、120度で4時間加温撹拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えてけいそう土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、トルエンとシクロヘキサンの比が1:4のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的の化合物(3)を1.5g得た。(収率48%)。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物(3)であることを確認した。

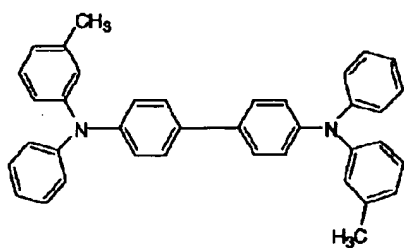
実施例1-3 化合物(11)の合成

脱気後、窒素雰囲気下で、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム0.20gとトリ-tert-ブチルホスフィン0.1ccを脱水トルエン40ccに溶解した。その後、m-トルイジン3.6g、プロモビフェニル8.4g、ナトリウム-tert-ブトキシド4.8gを添加し、室温で4時間加温撹拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えてけいそう土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルとヘキサンの比が1:15のカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトニトリルで再結晶し、化合物(11-1)を2.4g得た。(収率30%)。脱気後、窒素雰囲気下で、酢酸パラジウム0.23gとトリ-tert-ブチルホスフィン1ccを脱水キシレン50ccに溶解した。その後、化合物(11-2)を4.0g、化合物(11-1)を2.4g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.2gを添加し、120度で4時間加温撹拌した。その後、反応液に、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水を加えてけいそう土で濾過した後、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、トルエンとヘキサンの比が1:7のカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、目的の化合物(11)を3.8g得た。(収率67%)。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物(11)であることを確認した。

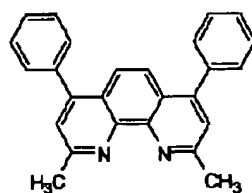
【化10】

37

比較化合物(1)

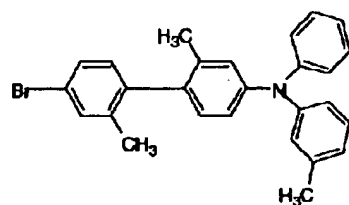
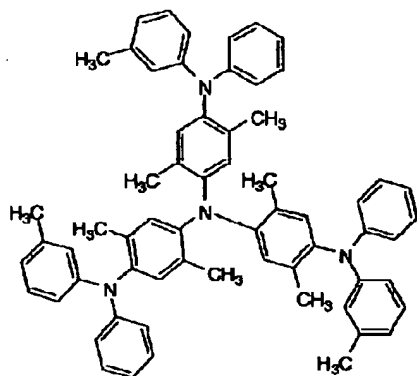


BC

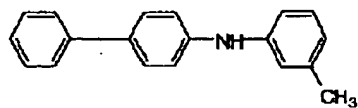


化合物(11-2)

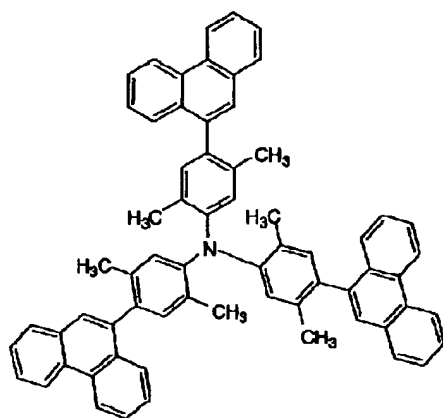
m-MTDATXA



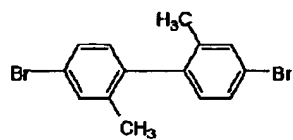
化合物(11-1)



DMIPhen



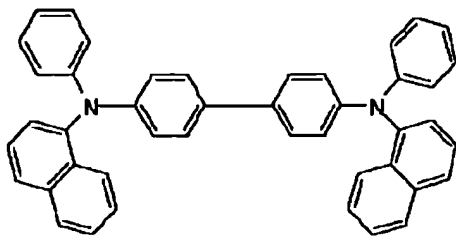
化合物(11)



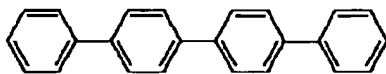
【化11】

39

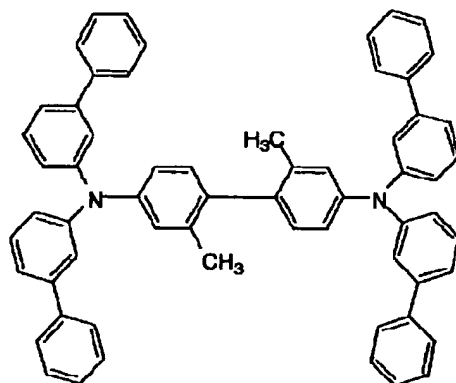
比較化合物(2)



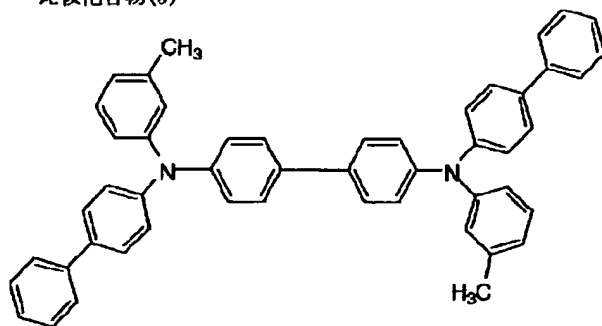
比較化合物(3)



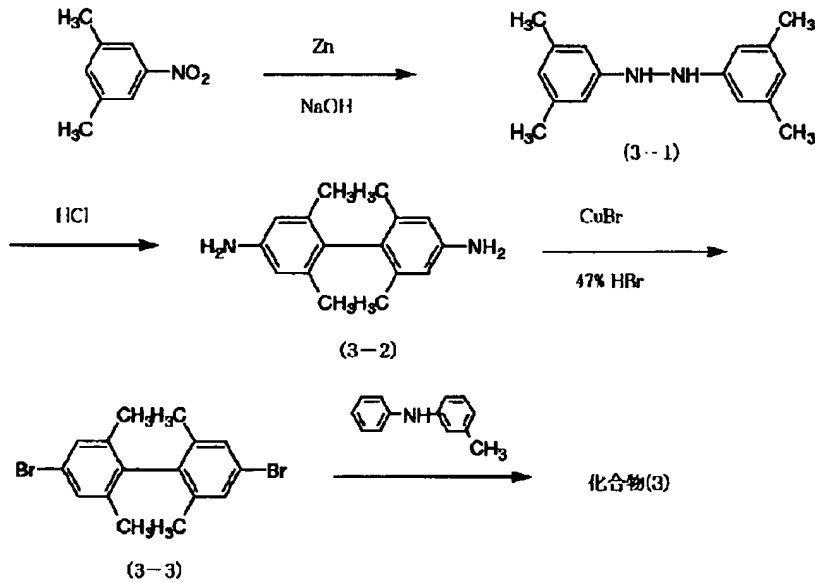
比較化合物(4)



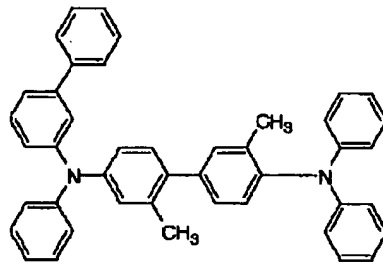
比較化合物(5)



【化12】

41
化合物(3)の合成例

比較(6)



実施例2-1 エレクトロルミネッセンス素子No. 2-1~2-12の作製

<有機EL素子の作製>陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、m-MTDATXA 200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに比較化合物(1)を200mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにバスキュプロイン(BC)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を4×10⁻⁴Paまで減圧した後、m-MTDATXAの入った前記加熱ボートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚33nmの正孔輸送層を設けた。さらに、比較化合物(1)の入った前記加熱ボートに通電して220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで前記正*50

30*孔輸送層上に蒸着して膜厚33nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さらに、BCの入った前記加熱ボートに通電して250℃まで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚33nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次に、真空槽を明け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5~2.0nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、比較用の有機EL素子2-1を作製した。上記で使用したm-MTDATXA、BC、比較化合物(1)の構造を以下に示す。上記において、発光層の比較化合物(1)を表1に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で、比較の有機EL素子2-2~2-5を、本発明の有機EL素子2-4~2-12を作製した。有機EL素子2-1~

2-12に、素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として発光輝度を測定評価した。

実施例2-2 有機エレクトロルミネッセンス素子No. 2-1~2-12の最高放射エネルギー、および、発光寿命の評価

比較の有機EL素子2-1~2-5では、発光層の化合物からの青色、または、紫青の発光が観測された。本発明の有機EL素子2-4では、初期駆動電圧5Vで電流が流れ始め、発光層の化合物からの青紫色の発光を示し*10 【表1】

有機EL素子	発光層の化合物	最高放射エネルギー	発光寿命	発光色	備考
2-1	比較化合物(1)	71	57	青	比較
2-2	比較化合物(2)	82	88	青	比較
2-3	比較化合物(3)	25	15	紫青	比較
2-4	比較化合物(4)	74	65	青	比較
2-5	比較化合物(5)	82	58	青	比較
2-5-2	比較化合物(6)	77	45	青	比較
2-6	(1)	100	100	青紫	本発明
2-7	(2)	98	108	青紫	本発明
2-8	(3)	98	110	青紫	本発明
2-9	(11)	128	119	青紫	本発明
2-10	(13)	124	113	青紫	本発明
2-11	(14)	118	133	青紫	本発明
2-12	(15)	115	128	青紫	本発明

【0062】表1から明らかなように、本発明の化合物を発光層に用いたエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度が高く、発光寿命が長いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。なお、発光色によって、視感度が大きく異なるため、輝度ではなく放射エネルギーで比較を行った。

実施例3

実施例2において、発光層に使用する化合物をDMPh_eとし、正孔輸送層に使用する化合物を表2に記載の化合物とした以外は、実施例2と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子No. 3-1~3-12を作成し*

た。最高放射エネルギーが9Vにおいて、6W/Sr・m²であった。2-6の最高放射エネルギーを100としたときの有機EL素子試料それぞれの最高放射エネルギーの比の値(相対値)を表1に示す。また、2-6の素子を窒素ガス雰囲気中にて寿命試験を行った結果、初期放射エネルギー1W/Sr・m²の半減期は1280時間であった。有機EL素子No. 2-6の発光寿命を100とした時の有機EL素子試料それぞれの発光寿命の比の値(相対値)を表1に示す。

※た。本発明の有機EL素子3-4では、初期駆動電圧5Vで電流が流れ始め、青紫色の発光を示した。最高放射エネルギーが11Vにおいて、17W/Sr・m²であった。3-6の最高放射エネルギーを100としたときの有機EL素子試料それぞれの最高放射エネルギーの比の値(相対値)を表2に示す。また、3-6の素子を窒素ガス雰囲気中にて寿命試験を行った結果、初期放射エネルギー1W/Sr・m²の半減期は380時間であった。最高放射エネルギー、発光寿命は有機EL素子No. 3-1の値を100とした時の相対値で表した。結果を表2に示す。【表2】

45

46

有機EL素子	正孔輸送層の化合物	最高放射 エネルギー	発光寿命	発光色	備考
3-1	比較化合物(1)	41	26	青	比較
3-2	比較化合物(2)	50	54	青	比較
3-3	比較化合物(3)	2	5	紫青	比較
3-4	比較化合物(4)	49	38	青	比較
3-5	比較化合物(5)	31	30	青	比較
3-5-2	比較化合物(6)	51	20	青	比較
3-6	(1)	100	100	青紫	本発明
3-7	(2)	92	111	青紫	本発明
3-8	(3)	94	110	青紫	本発明
3-9	(11)	131	134	青紫	本発明
3-10	(13)	123	124	青紫	本発明
3-11	(14)	118	155	青紫	本発明
3-12	(15)	121	157	青紫	本発明

表2から明らかなように、本発明の化合物を正孔輸送層に用いたエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度が高く、発光寿命が長いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。

実施例4-1 有機エレクトロルミネッセンス素子N
o. 4-1~4-24の最高到達輝度および連続発光後の輝度半減時間の評価

<無機系蛍光体を用いた色変換フィルターの作製>平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15gおよびアグリシドキシプロヒルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系室温下1時間攪拌した。この混合物と(RL-10)20gとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、70℃のオーブンで2時間、さらに120℃のオーブンで2時間加熱し、表面改質した(RL-10)を得た。同様に、(GL-13)、(BL-3)の表面改質も行った。上記の表面改質を施した(RL-10)10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合溶液(300g)で溶解されたブチラール(BX-1)30gを加え、攪拌した後、Wet膜厚200μm*

20*でガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100℃のオーブンで4時間加熱乾燥して、本発明の色変換フィルター(F-R)を作成した。また、これと同じ方法で(GL-13)、(BL-3)を塗設した色変換フィルター(F-G)、(F-B)を作成した。実施例2-1で作成した有機EL素子のN o. 2-1~2-12、N o. 3-1~3-12の基板上に、青色変換層として、色変換フィルター(F-B)、緑色変換層として色変換フィルター(F-G)、赤色変換層として色変換フィルター(F-R)をそれぞれ1.5mm間隔で塗設して、有機EL素子N o. 4-1~4-24を作製した。有機EL素子N o. 4-1~4-24の各々に、温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で9V直流電圧を印加し、各青、緑、赤の発光輝度、色度座標、および輝度の半減する時間をミノルタ製CS-1000を用いて測定した。最高到達輝度、発光寿命は有機EL素子N o. 4-6の最高到達輝度、発光寿命を100とした時の相対値で表した。結果を表4に示す。

【表3】

有機 EL素 子		最高到達輝度			連続発光後の輝度半減時間			備考
		赤色 変換 層	緑色 変換 層	青色 変換 層	赤色 変換 層	緑色 変換 層	青色 変換 層	
4-1	比較化合物(1)	3	2	2	16	18	16	比較
4-2	比較化合物(2)	3	3	2	41	45	45	比較
4-3	比較化合物(3)	19	21	17	12	14	11	比較
4-4	比較化合物(4)	12	17	15	35	48	42	比較
4-5	比較化合物(5)	8	11	10	37	48	51	比較
4-5-2	比較化合物(6)	13	17	16	20	25	22	比較
4-6	(1)	100	100	100	100	100	100	本発明
4-7	(2)	99	97	96	111	113	106	本発明
4-8	(3)	97	96	95	121	141	133	本発明
4-9	(11)	118	128	110	178	190	188	本発明
4-10	(13)	124	139	128	170	201	198	本発明
4-11	(14)	107	110	111	182	210	211	本発明
4-12	(15)	105	114	110	187	213	206	本発明
4-13	比較化合物(1)	65	71	60	25	28	36	比較
4-14	比較化合物(2)	72	80	77	55	61	57	比較
4-15	比較化合物(3)	3	8	5	2	6	5	比較
4-16	比較化合物(4)	76	83	70	66	78	76	比較
4-17	比較化合物(5)	78	81	77	57	68	62	比較
4-17-2	比較化合物(6)	79	84	77	45	48	41	比較
4-18	(1)	178	197	189	237	238	230	本発明
4-19	(2)	165	178	177	210	223	218	本発明
4-20	(3)	150	165	158	232	241	228	本発明
4-21	(11)	219	250	212	267	276	279	本発明
4-22	(13)	230	265	232	276	276	260	本発明
4-23	(14)	155	165	155	290	286	288	本発明
4-24	(15)	148	158	149	310	304	299	本発明

【表4】

有機EL素子		CIE色度座標		備考
		(x,y)		
4-1	比較化合物(1)	(0.15,0.15)	青	比較
4-2	比較化合物(2)	(0.15,0.15)	青	比較
4-3	比較化合物(3)	(0.16,0.08)	紫青	比較
4-4	比較化合物(4)	(0.16,0.13)	青	比較
4-5	比較化合物(5)	(0.15,0.12)	青	比較
4-5-2	比較化合物(6)	(0.13,0.10)	青	比較
4-6	(1)	(0.20,0.08)	青紫	本発明
4-7	(2)	(0.20,0.08)	青紫	本発明
4-8	(3)	(0.20,0.08)	青紫	本発明
4-9	(11)	(0.21,0.10)	青紫	本発明
4-10	(13)	(0.19,0.08)	青紫	本発明
4-11	(14)	(0.19,0.08)	青紫	本発明
4-12	(15)	(0.19,0.08)	青紫	本発明
4-13	比較化合物(1)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-14	比較化合物(2)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-15	比較化合物(3)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-16	比較化合物(4)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-17	比較化合物(5)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-17-2	比較化合物(6)	(0.20,0.05)	青紫	比較
4-18	(1)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-19	(2)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-20	(3)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-21	(11)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-22	(13)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-23	(14)	(0.20,0.05)	青紫	本発明
4-24	(15)	(0.20,0.05)	青紫	本発明

表4より明らかなように、本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、最高到達輝度、発光寿命が高いことから、有機EL素子として非常に有用であることが判明した。

【0063】

【発明の効果】本発明によって、青紫～近紫外で発光する高輝度で長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(1)のNMRチャート

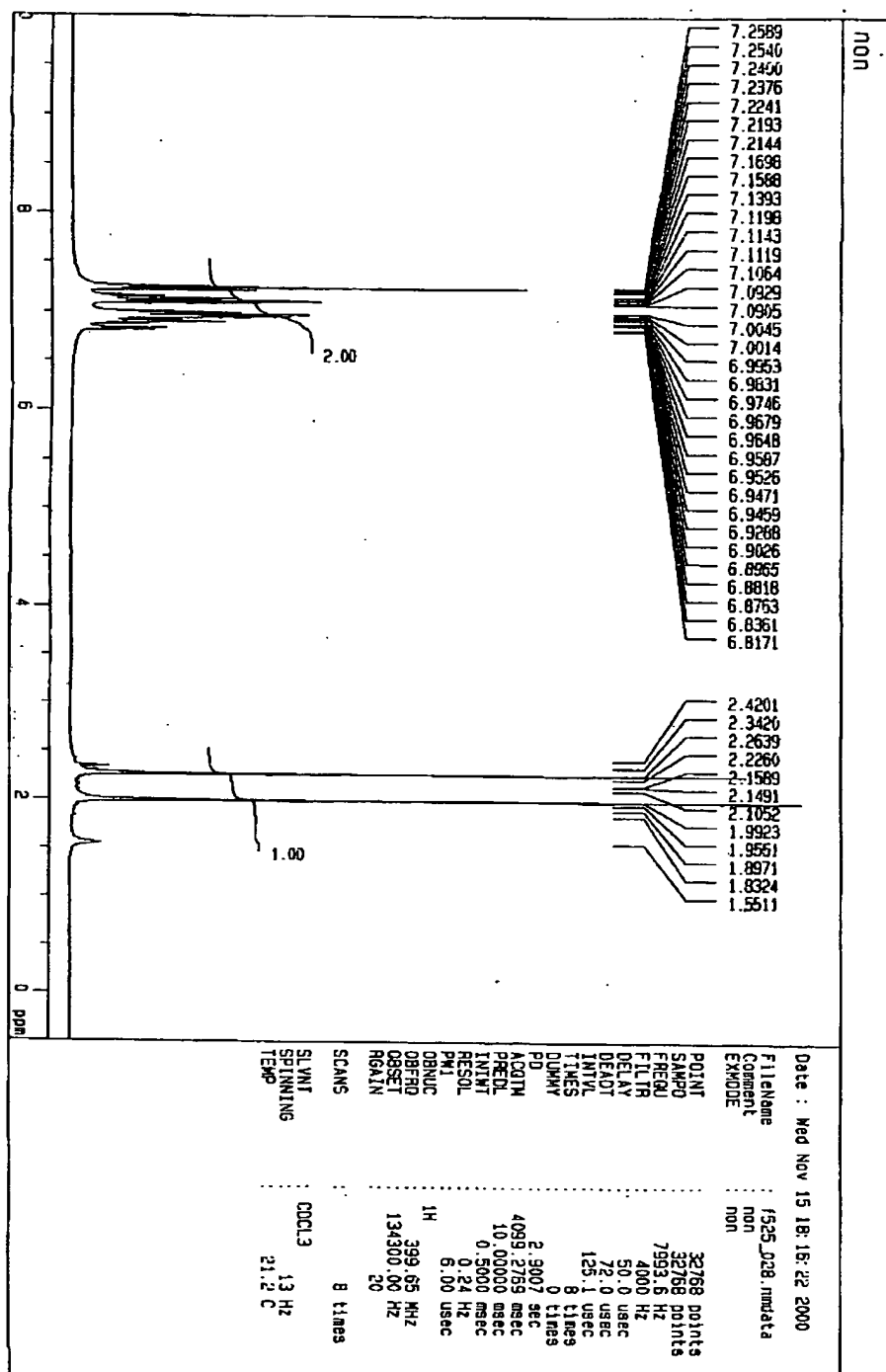
【図2】有機エレクトロルミネッセンス素子を示す図で*

*ある。

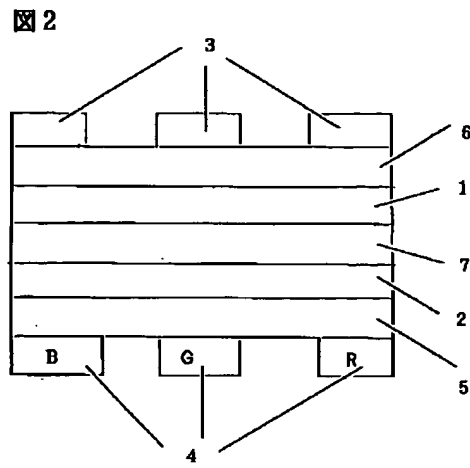
【符号の説明】

- 1 発光層
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 色変換層
- 5 ガラス基板
- 6 電子輸送層
- 7 正孔輸送層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	D

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 CA00 CA01
 CB01 DA01 DB03 EB00
 4H006 AA01 AA03 AB92